



KO-17

05-21-04

IPW

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

-----x

In re application of: :

Wataru Ishikawa :

Group: 2853

Serial No.: 10/774,734 :

Filed: 02/09/2004 :

For: ACTIVE RAY CURABLE TYPE AQUEOUS
INK AND IMAGE FORMING METHOD AND
PRINTED MATTERS BY THE USE THEREOF :

-----x

May 20, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application, applicant
claims the priority of the attached application as provided by
35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

MUSERLIAN, LUCAS and MERCANTI
Attorneys for Applicants

"Express Mail" mailing label No. EX 403033180 US
Date of Deposit 05-20-04
I hereby certify that this 05-20-04 fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to Addressee"
service under 27 CFR 1.10 on the date indicated
above and is addressed to the Commissioner for
Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

Margaret Rogers - May 20, 2004

Donald C. Lucas
Donald C. Lucas
Reg. 31,275
475 Park Avenue South
New York, New York 10016
(212) 661-8000

Certified Priority Document Enclosed:

JP2003-033032 February 12, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 2 日
Date of Application:

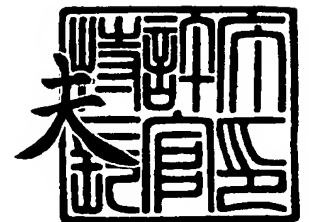
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 3 0 3 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 3 3 0 3 2]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6 5 6 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2565757

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 石川 渉

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性光線硬化型水性インクとそれを用いた画像形成方法及び印刷物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 選択的にインク滴の吐出制御可能なノズルを有する記録ヘッドで記録材料上に吐出した後、活性光線を照射して硬化する活性光線硬化型水性インクにおいて、水、活性光線によりラジカル重合する重合性化合物及び活性光線によりラジカルを生成する水性光重合開始剤を含む水性光硬化型樹脂組成物と、ノニオン性界面活性剤とを含有することを特徴とする活性光線硬化型水性インク。

【請求項 2】 選択的にインク滴の吐出制御可能なノズルを有する記録ヘッドで、活性光線により硬化する活性光線硬化型水性インクを記録材料上に吐出する画像形成方法において、該活性光線硬化型水性インクが、水、活性光線によりラジカル重合する重合性化合物及び活性光線によりラジカルを生成する水性光重合開始剤を含む水性光硬化型樹脂組成物と、ノニオン性界面活性剤とを含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 3】 前記ノニオン性界面活性剤が、分子中にパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の活性光線硬化型水性インク。

【請求項 4】 前記ノニオン性界面活性剤が、分子中にパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤であることを特徴とする請求項 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 5】 前記ノニオン性界面活性剤の含有量が、10～10,000ppmであることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載の活性光線硬化型水性インク。

【請求項 6】 前記活性光線硬化型水性インクが、前記ノニオン性界面活性剤を10～10,000ppm含有していることを特徴とする請求項 2 または 4 に記載の画像形成方法。

【請求項 7】 請求項 1、3、5 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型水

性インクを、非吸水性記録材料上に吐出して作製したことを特徴とする印刷物。

【請求項 8】 非吸水性記録材料を用いて、請求項 2、4、6 のいずれか 1 項記載の画像形成方法により作製したことを特徴とする印刷物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規の活性光線硬化型水性インクとそれを用いた画像形成方法及び印刷物に関し、詳しくは、文字品質、色混じり耐性、画像平滑性に優れた高精細の画像を形成することができ、かつ連続印字性に優れた活性光線硬化型水性インクとそれを用いた画像形成方法及び印刷物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、インクジェット記録方式は簡便・安価に画像を作成できるため、写真、各種印刷、マーキング、カラーフィルター等の特殊印刷など、様々な印刷分野に応用されてきている。特に、微細なドットを出射、制御する記録装置や、色再現域、耐久性、出射適性等を改善したインクや、そのインクの吸収性、色材の発色性、表面光沢などを飛躍的に向上させた専用紙を組み合わせ、銀塩写真に匹敵する画質を得ることも可能となっている。今日のインクジェット記録方式の画質向上は、記録装置、インク、専用紙の全てが揃って初めて達成されている。

【0003】

しかしながら、専用紙を必要とするインクジェットシステムは、記録材料が制限されること、記録材料のコストアップが問題となる。そこで、専用紙と異なる被転写媒体へインクジェット方式により記録する試みが多数なされている。具体的には、室温で固形のワックスインクを用いる相変化インクジェット方式、速乾性の有機溶剤を主体としたインクを用いる溶剤系インクジェット方式や、画像記録した後、紫外線（UV）光により架橋させる紫外線硬化型インクジェット方式などである。

【0004】

中でも、紫外線硬化型インクジェット方式は、溶剤系インクジェット方

式に比べ比較的低臭気であり、速乾性、インク吸収性の無い記録材料への記録ができる点で、近年注目されつつあり、例えば、特公平5-54667号公報、特開平6-200204号公報、特表2000-504778公報において、紫外線硬化型インクジェットインクが開示されている。

【0005】

しかしながら、上記で提案されている紫外線硬化型インクジェットインクでも、使用している樹脂組成物の多くは非水性であり、トルエン、メチルエチルケトン等の有機溶媒や有機化合物中に顔料を分散した油性インク、あるいは非水系樹脂組成物を水系溶媒中にエマルジョン状態にして調製したインクが知られている。この油性インクは、有機溶剤や有機化合物を使用しているため、環境の観点から取り扱い上の注意が必要となり、また、無溶媒の紫外線硬化型インクとした場合には、インクの高粘度化に伴い大ドットで低解像度のプリンタのみの使用に限定されてしまう。

【0006】

上記課題を解決する方法として、活性光線により硬化させたインク皮膜の物性に優れ、色材との共溶性のよい水溶性樹脂材料（触媒、重合性の重合性物質）が提案されている。

【0007】

例えば、水に可溶で、1分子中に重合性官能基を2個以上有する工業的に生産されている化合物としては、ポリエチレンオキシド鎖によって親水性を付与した重合性化合物が知られているが、これらの化合物は、エチレンオキシド鎖の長さが短いと水溶性がなく、一方、エチレンオキシド鎖の長さが長いと、水溶性は得られるものの、重合あるいは硬化した際の硬度や接着性等の、活性光線硬化型インクに要求される特性を満たす品質には到達していない。また、特開平8-165441号には多官能の水溶性重合性化合物が、更に、特開2000-117960号では、グリセリンから誘導される親水性ポリエポキシドの（メタ）アクリル酸エステル等が実用されている。しかし、これらの各化合物は、確かに紫外線による重合性に優れ、硬化物の物性にも優れるが、水溶液の粘度が、インクジェット用インクに要求される水準に対して高く、高精細の画像を得る上では課題を

残している。また、米国特許第5,612,388号明細書、特開平8-165441号公報、特開2000-117960号公報等には、多官能性カチオン性アクリルモノマーに関する提案がなされているが、これらのカチオン性の多官能性化合物は、インクの色材として好適なカルボキシル基を解離性基として、顔料を水性媒体中に均一に分散させた水性顔料分散体と相互に異なる極性を有するため、共溶性がなく、活性光線硬化型インクへの適用が困難である。

【0008】

一方、重合性物質として、2個以上の重合性官能基と1または2個のアニオン性官能基とを有する化合物を用いた水性光硬化型樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。これらの構成により、高性能で高品位な画像を得ることができるが、これらの水性光硬化型樹脂組成物を用いた水性インクでは、インクの安定性や記録材料への濡れ性が十分でなく、形成したインク画像の平滑性に劣り、更に、連続して長時間印字した際の印字画像の品質に劣ることが判明した。

【0009】

この様に、インクジェット記録ヘッドからのインクの連続吐出安定性に優れ、紫外線照射によって速やかに重合されると共に、形成した画像の優れた品質（文字品質、色混じり耐性、画像平滑性）が得られる活性光線硬化型水性インクの開発が切望されている。

【0010】

【特許文献1】

特開2002-187918号公報（特許請求の範囲）

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、文字品質、色混じり耐性、画像平滑性に優れた高精細の画像を形成することができ、かつ連続印字性に優れた活性光線硬化型水性インクとそれを用いた画像形成方法及び印刷物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

【0013】

1. 選択的にインク滴の吐出制御可能なノズルを有する記録ヘッドで記録材料上に吐出した後、活性光線を照射して硬化する活性光線硬化型水性インクにおいて、水、活性光線によりラジカル重合する重合性化合物及び活性光線によりラジカルを生成する水性光重合開始剤を含む水性光硬化型樹脂組成物と、ノニオン性界面活性剤とを含有することを特徴とする活性光線硬化型水性インク。

【0014】

2. 選択的にインク滴の吐出制御可能なノズルを有する記録ヘッドで、活性光線により硬化する活性光線硬化型水性インクを記録材料上に吐出する画像形成方法において、該活性光線硬化型水性インクが、水、活性光線によりラジカル重合する重合性化合物及び活性光線によりラジカルを生成する水性光重合開始剤を含む水性光硬化型樹脂組成物と、ノニオン性界面活性剤とを含有することを特徴とする画像形成方法。

【0015】

3. 前記ノニオン性界面活性剤が、分子中にパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤であることを特徴とする前記1項に記載の活性光線硬化型水性インク。

【0016】

4. 前記ノニオン性界面活性剤が、分子中にパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤であることを特徴とする前記2項に記載の画像形成方法。

【0017】

5. 前記ノニオン性界面活性剤の含有量が、10～10,000ppmであることを特徴とする前記1または3項に記載の活性光線硬化型水性インク。

【0018】

6. 前記活性光線硬化型水性インクが、前記ノニオン性界面活性剤を10～10,000ppm含有していることを特徴とする前記2または4項に記載の画像形成方法。

【0019】

7. 前記1、3、5項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型水性インクを、非吸水性記録材料上に吐出して作製したことを特徴とする印刷物。

【0020】

8. 非吸水性記録材料を用いて、前記2、4、6項のいずれか1項記載の画像形成方法により作製したことを特徴とする印刷物。

【0021】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、選択的にインク滴の吐出制御可能なノズルを有する記録ヘッドで記録材料上に吐出した後、活性光線を照射して硬化する活性光線硬化型水性インクで、水、活性光線によりラジカル重合する重合性化合物及び活性光線によりラジカルを生成する水性光重合開始剤を含む水性光硬化型樹脂組成物と、ノニオン性界面活性剤とを含有する活性光線硬化型水性インクにより、文字品質に優れ、色混じりがなく、画像平滑性が良好な高精細の画像を形成することができ、かつ連続印字性に優れた活性光線硬化型水性インクとそれを用いた画像形成方法及び印刷物を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

【0022】

上記構成に加えて、ノニオン性界面活性剤として分子中にパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤を用いること、ノニオン性界面活性剤の含有量が10～10,000ppmであること、あるいは非吸水性記録材料を用いることにより、本発明の目的効果がより一層発揮することができるものである。

【0023】

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明の活性光線硬化型水性インク（以下、単にインクともいう）においては、水、活性光線によりラジカル重合する重合性化合物及び活性光線によりラジカルを生成する水性光重合開始剤を含む水性光硬化型樹脂組成物と、ノニオン性界面活性剤とを含有することが特徴である。

【0024】

はじめに本発明に係る活性光線によりラジカル重合する重合性化合物の詳細について、説明する。

【0025】

本発明で用いることのできる重合性化合物は水溶性であることが好ましく、例えば、酸性基と（メタ）アクリロイル基或いはビニル基を共に分子内に有し、具体的には無水琥珀酸と2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとのエステル、オルソ無水フタル酸と2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとのエステル、ビニルナフタレンスルホン酸等である。

【0026】

水に可溶で、1分子中に重合性官能基を2個以上有する工業的に生産されている化合物としては、ポリエチレンオキシド鎖によって親水性を付与した重合性化合物が知られている。このようなものとしては、例えば、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。また、特開平8-165441号公報に記載の多官能の水溶性重合性化合物、特開2000-117960号公報のグリセリンから誘導される親水性ポリエポキシドの（メタ）アクリル酸エステル、米国特許第5,612,388号明細書の多官能性カチオン性アクリルモノマーも好ましい水溶性の重合性化合物である。

【0027】

本発明で使用する、更に好ましい水溶性の重合性化合物について説明する。かかる重合性化合物としては、以下に例示するような親水性の多官能の重合性化合物が挙げられる。これらの化合物は、親水性が高く、水溶性であり、重合性を有し、且つ重合速度が速く、しかも、それ自身低粘度であると共に、水溶液とした場合の粘度は従来から知られている化合物と比較して格段に低粘度となる。

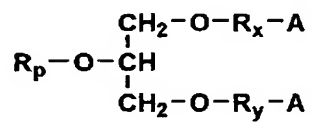
【0028】

光によってラジカル重合する重合性化合物としては、下記一般式群A及び下記一般式群Bから選ばれる水溶性の重合性化合物が挙げられる。

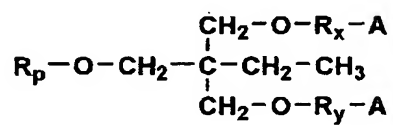
【0029】

【化1】

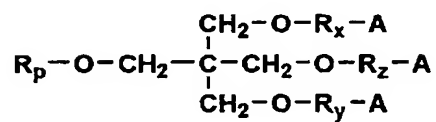
A1



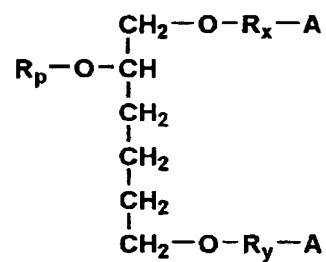
A2



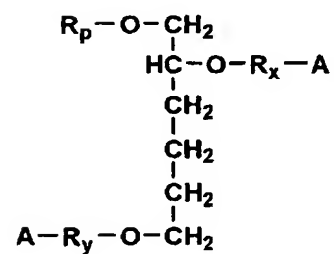
A3



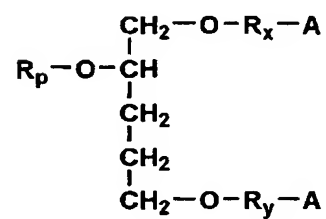
A4



A5



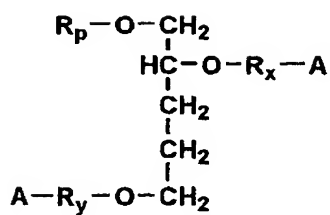
A6



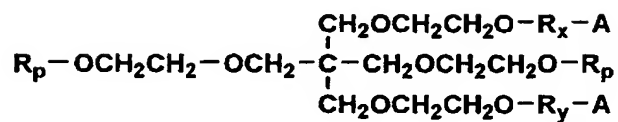
【0030】

【化2】

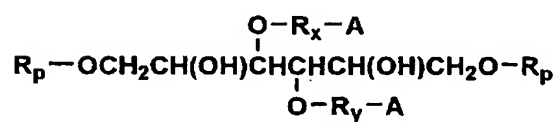
A7



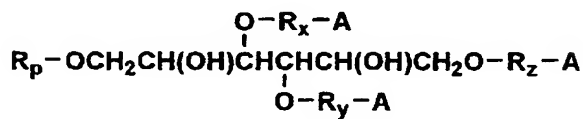
A8



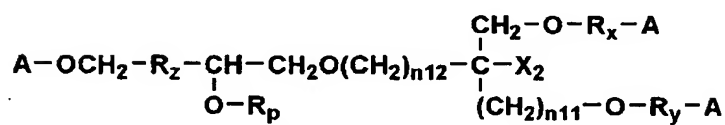
A9



A10



A11

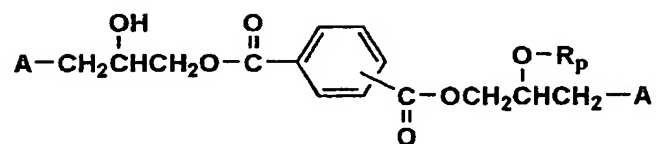


(X₂は、H、CH₃またはC₂H₅
n₁₁=1~5の整数、n₁₂=0または1)

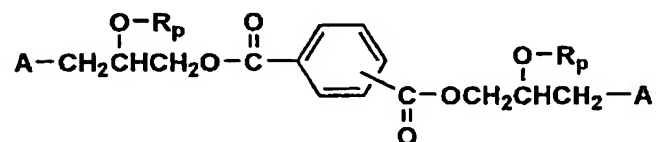
【0031】

【化 3】

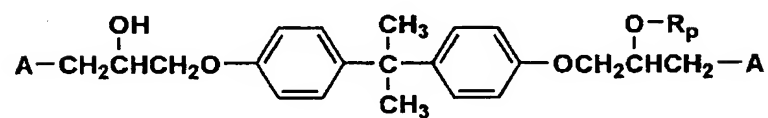
B1



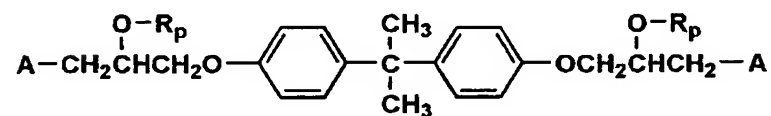
B2



B3



B4

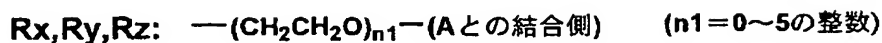
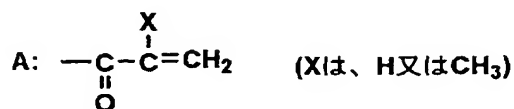


【0032】

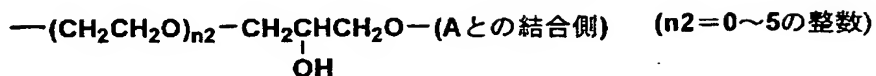
一般式群 A における A、R_p、R_x、R_y、R_z は下記の原子団を表す。

【0033】

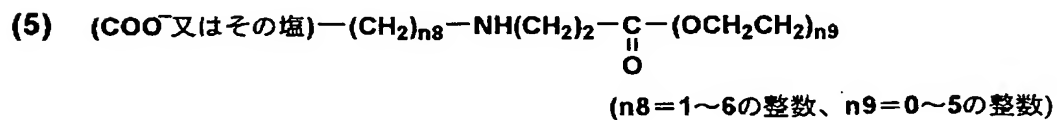
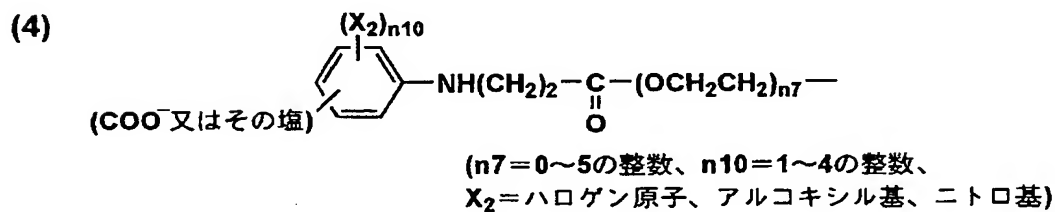
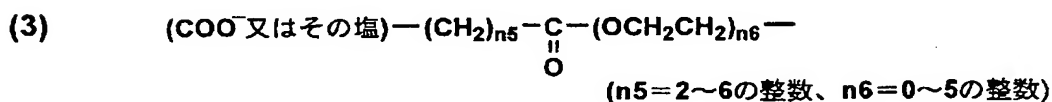
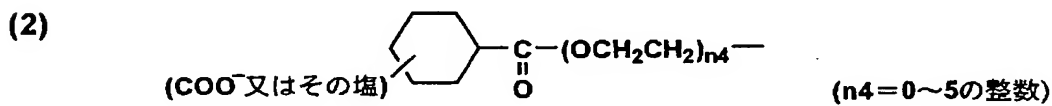
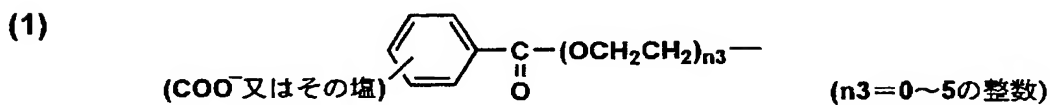
【化4】



又は



Rp: 下記(1)～(5)のいずれか



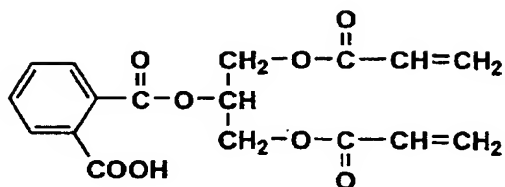
【0034】

一般式群BにおけるA、Rpは下記の原子団を表す。

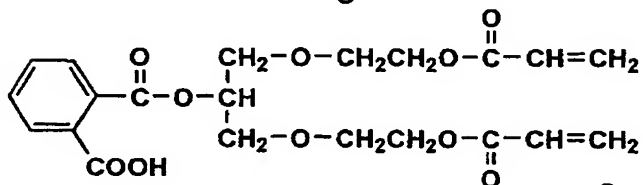
【0035】

【化6】

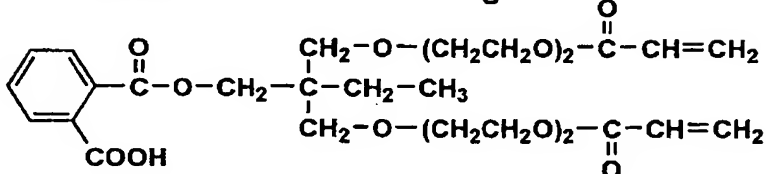
A1-1



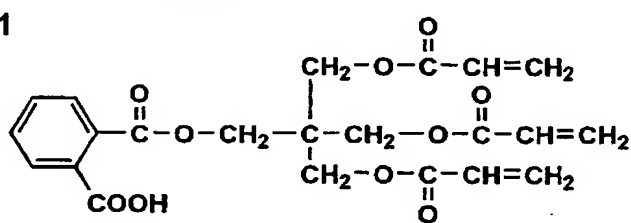
A1-2



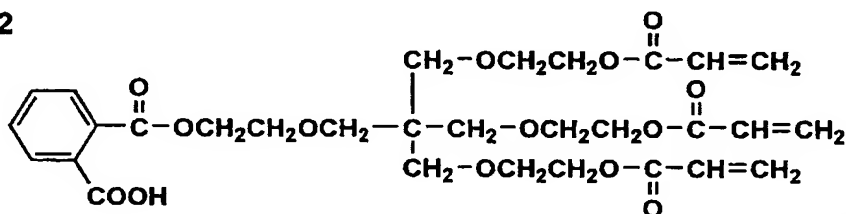
A2-1



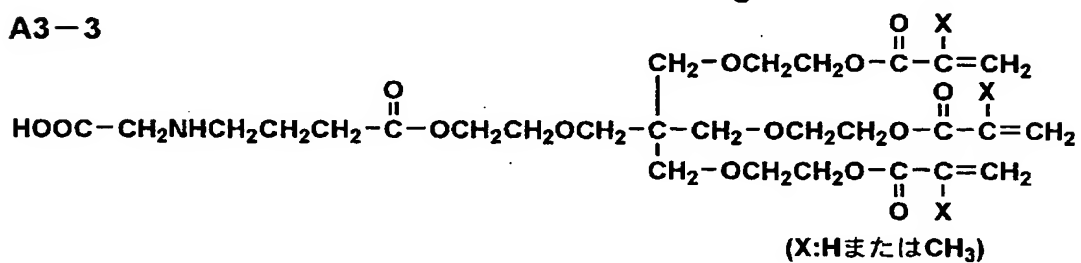
A3-1



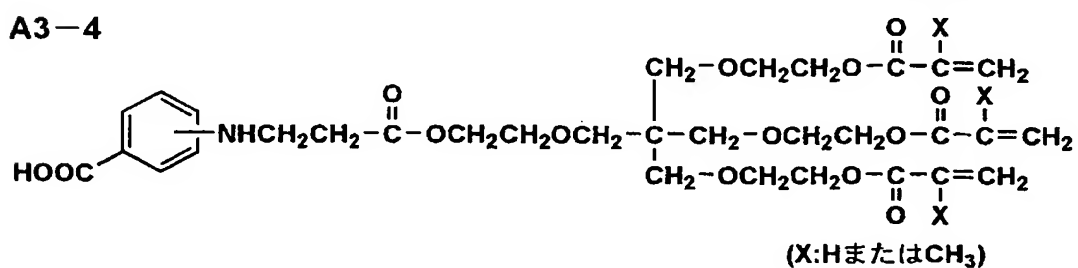
A3-2



A3-3



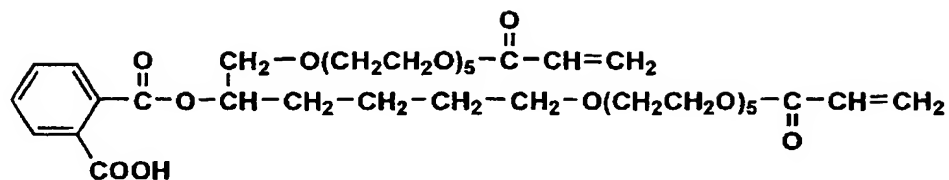
A3-4



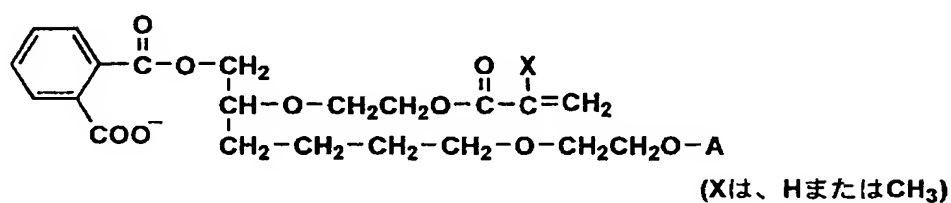
【0038】

【化7】

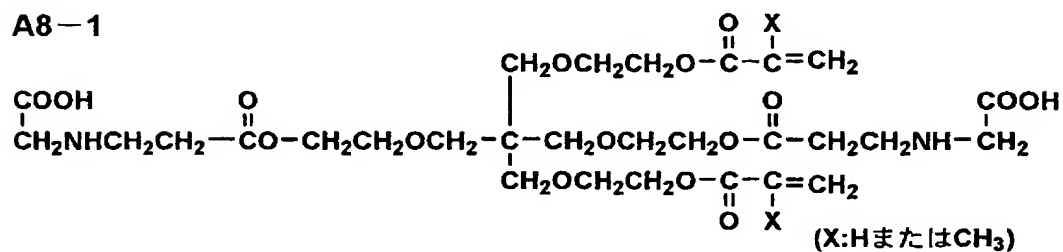
A4-1



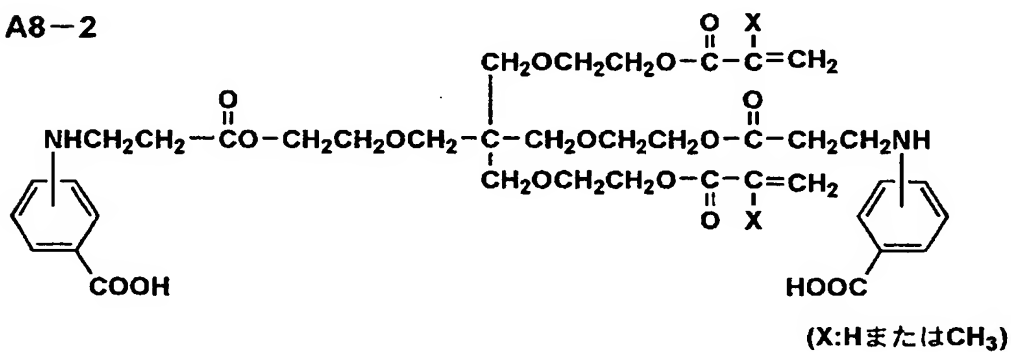
A5-1



A8-1



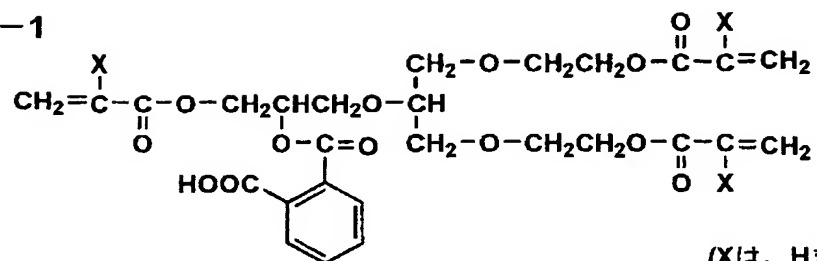
A8-2



【0039】

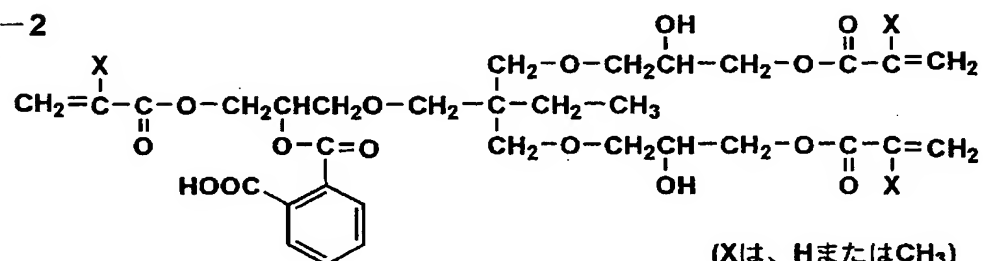
【化 9】

A11-1



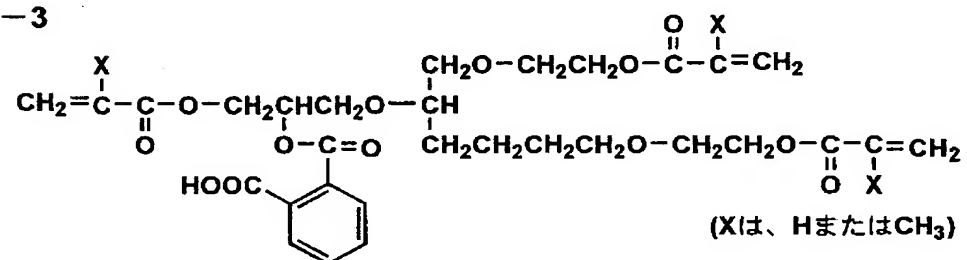
(Xは、HまたはCH₃)

A11-2



(Xは、HまたはCH₃)

A11-3

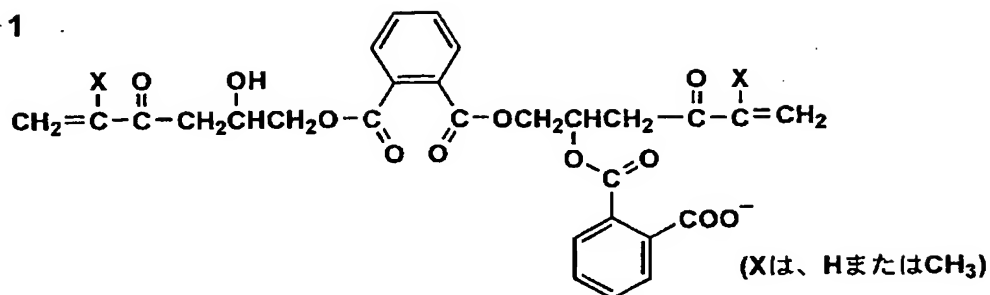


(Xは、HまたはCH₃)

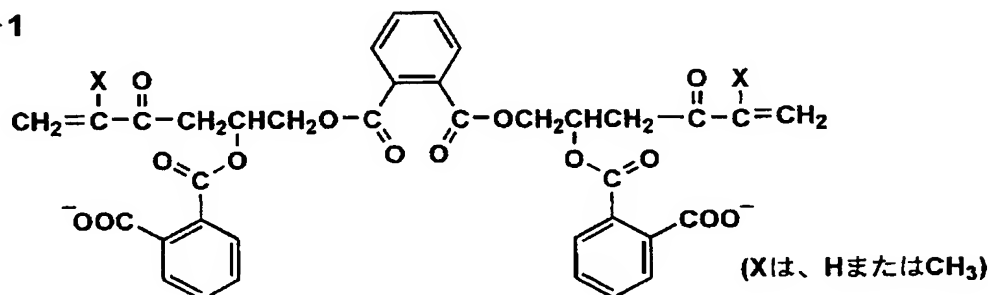
【0041】

【化10】

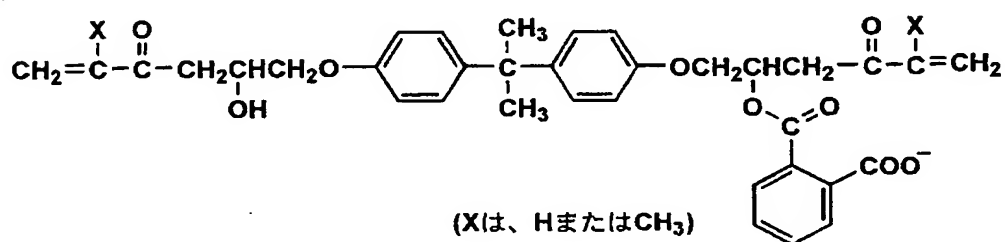
B1-1



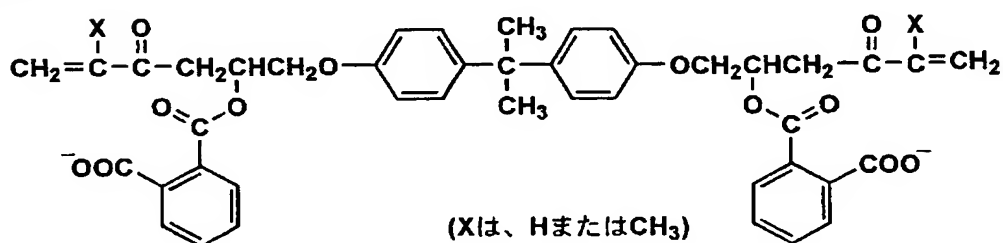
B2-1



B3-1



B4-1



【0042】

例示した重合性化合物A10-1やA10-2等は、アクリル酸のビニル基に、カルボキシル基を有するアミン、即ち広義のアミン酸を付加させることによって製造することができる。この方法に用いられるカルボキシル基を有するアミン

としては、例えば、パラアミノ安息香酸、グリシン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、メチオニン、フェニルアラニン、を挙げることができる。また、グルタミン酸、アスパラギン酸等の2個のカルボキシル基を有するアミノ酸からも同等性能の物質を誘導することができる。

【0043】

上記に挙げた多数の群の化合物の中でも、重合速度、硬化物の硬度、耐水摩擦性において特に優れているのは、分子中に3個の重合性官能基を有する化合物である。そのような傾向となる大きな理由は、3個以上の反応基を持つ化合物を重合させた場合は架橋密度が高く、重合することによって親水性を大きく減少させる効果を持つことによると推測している。

【0044】

次に、本発明に係る水性光硬化型樹脂組成物を構成する水性光重合開始剤について説明する。

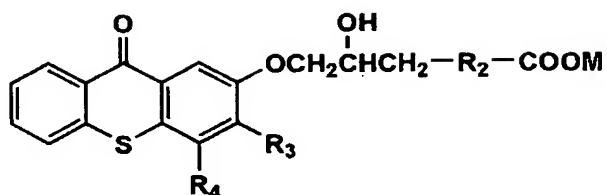
【0045】

本発明で用いることのできる水性光重合開始剤としては、特に制限はないが、例えば、400nm前後の波長域で作用する触媒を挙げることができる。このような触媒としては、例えば、長波長領域に官能性、即ち、紫外線を受けてラジカルを生成する感受性を持つ物質である下記一般式で表される光重合開始剤（以下、TX系と略称する）が挙げられ、本発明においては、これらの中から適宜に選択して使用することが特に好ましい。

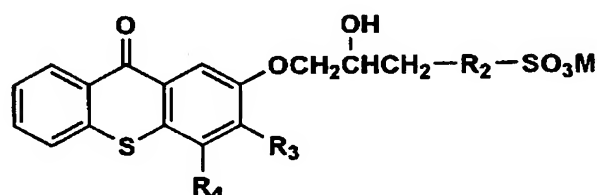
【0046】

【化 11】

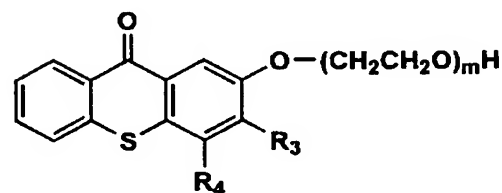
TX-1



TX-2



TX-3



【0047】

上記一般式 TX-1 ~ TX-3 において、 R_2 は $-(CH_2)_x-$ ($x=0$ または 1)、 $-O-(CH_2)_y-$ ($y=1$ または 2)、置換または未置換のフェニレン基を表わす。また、 R_2 がフェニレン基の場合には、ベンゼン環中の水素原子の少なくとも 1 つが、例えば、カルボキシル基またはその塩、スルホン酸またはその塩、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素等）、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシル基、フェノキシ基等のアリールオキシ基等から選ばれる 1 つまたは 2 つ以上の基や原子で置換されていてもよい。M は、水素原子またはアルカリ金属（例えば、Li、Na、K 等）を表わす。更に、 R_3 及び R_4 は各々独立に、水素原子、または置換または未置換のアルキル基を表わす。ここでアルキル基の例としては、例えば、炭素数 1 ~ 10 程度、特に、炭素数 1 ~ 3 程度の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。また、これらのアルキル基の置換基の例としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、シウ素原子等）、水酸基、アルコキシル基（炭素数 1 ~ 3 程度）等が挙げられる。また、 m は 1 ~ 10 の整数を表わす。

【0048】

これらの親水性原子団で置換されたチオキサントンは、水溶性、アニオン系水性顔料分散体との共溶性があり、有機顔料自身の吸収の影響が少ないので、顔料系組成物において感度の高い触媒として作用する。

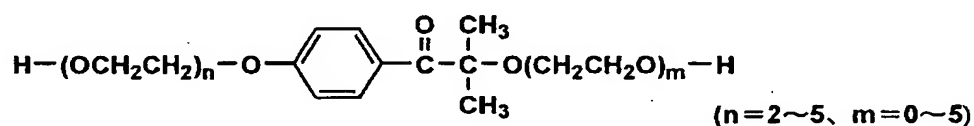
【0049】

更に、本発明に係る水性光硬化型樹脂組成物を構成する水性光重合開始剤としては、下記一般式からなる光重合開始剤 Irgacure 2959 (Ciba Specialty Chemicals 製) の水溶性の誘導体を使用することもできる。具体的には、下記式からなる IC-1 ~ IC-3 を使用することができる。

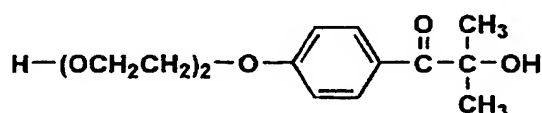
【0050】

【化12】

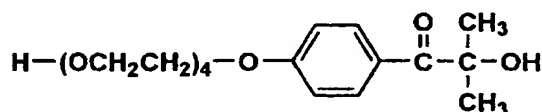
一般式



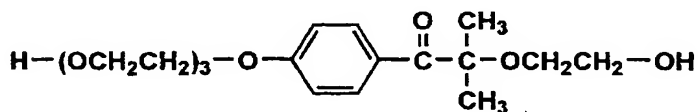
IC-1



IC-2



IC-3



【0051】

上記した IC-1 ~ IC-3 は、ノニオン性であるが、紫外線に対して感受し得る波長領域が、先に挙げた TX-1 ~ TX-3 として示した光重合開始剤よりも短波長域にある。また、IC-1 ~ IC-3 も、前記した TX-1 ~ TX-3 と同様、水溶性であるので、本発明に係る水性光硬化型樹脂組成物の構成成分として有用である。更に、既存の紫外線重合システム用の触媒物質（光重合開始剤

から水性の誘導体を製造し、本発明に係る水性光硬化型樹脂組成物を構成する光重合開始剤として利用することも可能と考えられる。

【0052】

次いで、本発明に係るノニオン性界面活性剤について説明する。

本発明のインクには、ノニオン性界面活性剤が含有されており、本発明で使用するノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、第2級アルコールエトキシレート、第1級アルコールエトキシレート、ノニルフェノールエトキシレート、オクチルフェノールエトキシレート、オレイルアルコールエトキシレート、ラウリルアルコールエトキシレート、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレングリコールオレート、ソルビタンステアリルエステル、ソルビタンオレイルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンオレイルエステル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコールモノメタクリレートなどの水酸基含有不飽和単量体が共重合されたアクリル樹脂等を挙げることができる。更に、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のアルコール、またはグリコールエーテル類等が例示される。本発明に係るノニオン性界面活性剤は、単独であっても2種類以上の混合物であってもよい。

【0053】

本発明に係るノニオン性界面活性剤は、インク中に10～10,000ppmの範囲で用いることが好ましく、更に好ましくは20～1,000ppmである。本発明に係るノニオン性界面活性剤の含有量が10ppm未満である場合には、十分な本発明の目的効果を得ることができず、また含有量が10,000ppmを超える場合には、印字部の耐候性がやや悪化する傾向にある。

【0054】

本発明においては、ノニオン性界面活性剤が、分子中にパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤であることが更に好ましい。これは、フッ素原子、パーフルオロアルキル基が有する電気特性と分子特性に関連しているものと考え

えられる。本発明で使用される分子中にパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキルアミンオキシド、パーフルオロアルキル含有オリゴマー等を挙げることができ、具体的には、例えば、「サーフロン (SURFLON) S-141」、「サーフロン S-145」、「サーフロン S-381」、「サーフロン S-383」、「サーフロン S-393」、「サーフロン SC-101」、「サーフロン SC-105」、「サーフロン KH-40」、「サーフロン SA-100」(以上、セイミケミカル(株)製)、「メガファック F-171」、「メガファック F-172」、「メガファック F-173」、「メガファック F-177」、「メガファック F-178A」、「メガファック F-178K」、「メガファック F-179」、「メガファック F-183」、「メガファック F-184」、「メガファック F-815」、「メガファック F-470」、「メガファック F-471」(以上、大日本インキ化学工業(株)製)等を挙げることができる。また、「13700の化学商品」、p1239~p1242、化学工業日報社(2000)に記載の各化合物を挙げることができる。本発明に係るパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤は、単独でももしくは2種類以上の混合物であってもよい。

【0055】

次いで、上記で説明した以外の活性光線硬化型水性インクの構成要素について説明する。

【0056】

本発明のインクにおいては、インク組成物を着色するのに色材を添加する。色材としては、重合性化合物の主成分に溶解または分散できる各種色材を使用することができるが、耐候性の観点から顔料が好ましい。

【0057】

本発明で好ましく用いることのできる顔料を、以下に列挙する。

C. I Pigment Yellow-1、3、12、13、14、17、81、83、87、95、109、42、

C. I Pigment Orange-16、36、38、

C. I Pigment Red-5、22、38、48:1、48:2、48:4、49:1、53:1、57:1、63:1、144、146、185、101、

C. I Pigment Violet-19、23、

C. I Pigment Blue-15:1、15:3、15:4、18、60、27、29、

C. I Pigment Green-7、36、

C. I Pigment White-6、18、21、

C. I Pigment Black-7、

また、本発明において、プラスチックフィルムのような透明基材での色の隠蔽性を上げる為に、白インクを用いることもできる。特に、軟包装印刷、ラベル印刷においては、白インクを用いることが好ましいが、吐出量が多くなるため、前述した吐出安定性、記録材料のカール・しわの発生の観点から、自ずと使用量に関しては制限がある。

【0058】

上記顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。また、顔料の分散を行う際に、分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、高分子分散剤を用いることが好ましく、高分子分散剤としてはAvecia社のSolsperserシリーズが挙げられる。また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤および分散助剤は、顔料100質量部に対し、1質量部～50質量部添加することが好ましい。分散媒体は、溶剤または重合性化合物を用いて行うが、本発明に用いる活性光線硬化型水性インクでは、インク着弾直後に反応・硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。溶剤が硬化画像に残ってしまうと、耐溶剤性の劣化、残留する溶剤のVOCの問題が生じる。よって、分散媒体は溶剤では無く重合性化合物、その中でも最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適性上好ましい。

【0059】

顔料の分散は、顔料粒子の平均粒径を $0.08\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ とすることが好ましく、最大粒径は $0.3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ となるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を適宜設定する。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性および硬化感度を維持することができる。

【0060】

本発明に係るインクにおいては、色材濃度としては、インク全体の1質量%乃至10質量%であることが好ましい。

【0061】

本発明のインクには、上記説明した以外に様々な添加剤を用いることができる。例えば、インク組成物の保存性を高めるため、重合禁止剤を $200\text{ppm} \sim 20000\text{ppm}$ 添加することができる。紫外線硬化型のインクは、加熱、低粘度化して射出することが好ましいので、熱重合によるヘッド詰まりを防ぐためにも重合禁止剤を入れることが好ましい。この他にも、必要に応じて、界面活性剤、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類を添加することが出来る。記録媒体との密着性を改善するため、極微量の有機溶剤を添加することも有効である。この場合、耐溶剤性やVOCの問題が起こらない範囲での添加が有効であり、その使用量は $0.1\% \sim 5\%$ の範囲であり、好ましくは $0.1\% \sim 3\%$ である。


【0062】

次いで、本発明の画像形成方法について説明する。

本発明の画像形成方法においては、上記のインク組成物をインクジェット記録方式により記録材料上に吐出、描画し、次いで紫外線などの活性光線を照射してインクを硬化させる方法が好ましい。

【0063】

本発明では、各ノズルより吐出する液滴量が $2\text{pl} \sim 15\text{pl}$ であることが好ましい。本来、高精細画像を形成するためには、液滴量がこの範囲であることが



必要であるが、この液滴量で吐出する場合、前述した吐出安定性が特に厳しくなる。本発明によれば、インクの液滴量が 2 p l ~ 1 5 p l のような小液滴量で吐出を行っても吐出安定性は向上し、高精細画像が安定して形成出来る。

【 0 0 6 4 】

本発明の画像形成方法においては、本発明のインクを記録材料に付着させた後に、光照射を行う。光照射は、可視光照射、紫外線照射であってもよく、特に紫外線照射が好ましい。紫外線照射を行う場合、紫外線照射量は、 $100\text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上、好ましくは $500\text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上であり、また、 $10,000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下、好ましくは $5,000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下の範囲で行う。上記で規定する範囲内における紫外線照射量であれば、十分硬化反応を行うことができ、また紫外線照射によって着色剤が退色してしまうことも防止できるので有利である。紫外線照射は、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯、ケミカルランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ等のランプが挙げられる。例えば Fusion System 社製の H ランプ、D ランプ、V ランプ等の市販されているものを用いて行うことができる。メタルハライドランプは、高圧水銀ランプ（主波長は 365 nm）に比べてスペクトルが連続しており、200 ~ 450 nm の範囲で発光効率が高く、かつ長波長域が豊富である。従って、本発明のインク組成物の様に顔料を使用している場合はメタルハライドランプが適している。

【 0 0 6 5 】

本発明の画像記録方法においては、活性光線の照射条件として、インク着弾後 0.001 秒 ~ 2.0 秒の間に活性光線が照射されることが好ましく、より好ましくは 0.001 秒 ~ 1.0 秒である。高精細な画像を形成するためには、照射タイミングが出来るだけ早いことが特に重要となる。

【 0 0 6 6 】

活性光線の照射方法として、その基本的な方法が特開昭 60 - 132767 号公報に開示されている。これによると、ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間を置いて行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる

。米国特許第6, 145, 979号明細書では、照射方法として、光ファイバーを用いた方法や、コリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されている。本発明の画像形成方法においては、これらの何れの照射方法も用いることができる。

【0067】

また、活性光線を照射を2段階に分け、まずインク着弾後0.001～2.0秒の間に前述の方法で活性光線を照射し、かつ、全印字終了後、更に活性光線を照射する方法も好ましい態様の1つである。活性光線の照射を2段階に分けることで、よりインク硬化の際に起こる記録材料の収縮を抑えることが可能となる。

【0068】

次いで、本発明の印刷物について説明する。

本発明の印刷物は、非吸収性記録材料上に、本発明のインク及び画像形成方法で、画像形成装置等を用いて、作製される。

【0069】

本発明でいう非吸収性記録材料とは、インク組成物（インク）を吸収しないと言う意味であり、本発明においては、下記に示すようなブリストウ法におけるインク転移量が、 0.1 ml/mm^2 未満であり、実質的に 0 ml/mm^2 であるようなものを非吸収性記録材料と定義する。

【0070】

本発明でいうブリストウ法とは、短時間での紙及び板紙の液体吸収挙動を測定する方法であり、詳しくは、J. TAPPI紙パルプ試験方法No. 51-87紙又は板紙の液体吸収性試験方法（ブリストウ法）に準じて測定し、接触時間40m秒におけるインク転移量（ ml/m^2 ）で表される。なお、上記の測定方法では、測定に純水（イオン交換水）が使用されているが、測定面積の判別を容易にするために、本発明においては、2%未満の水溶性染料を含有させてもよい。

【0071】

本発明に係る非吸収性記録材料としては、通常のコート紙、コート紙などの他、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性のプラスチックおよびそのフィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、PET（

ポリエチレンテレフタレート) フィルム、OPS (延伸ポリスチレン) フィルム、OPP (延伸ポリプロピレン) フィルム、ONY (延伸ナイロン) フィルム、PVC (ポリビニルクロライド) フィルム、PE (ポリエチレン) フィルム、TAC (トリアセチルセルロース) フィルムを挙げることができる。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS (アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体)、ポリアセタール、PVA (ポリビニルアルコール)、ゴム類などが使用できる。また、金属類や、ガラス類にも適用可能である。これらの記録材料の中でも、特に熱でシュリンク可能な、PET フィルム、OPS フィルム、OPP フィルム、ONY フィルム、PVC フィルムへ画像を形成する場合に本発明の構成は、有効となる。これらの基材は、インクの硬化収縮、硬化反応時の発熱などにより、フィルムのカール、変形が生じやすいばかりでなく、インク膜が基材の収縮に追従し難い。

【0072】

これら、各種プラスチックフィルムの表面エネルギーは大きく異なり、記録材料によってインク着弾後のドット径が変わってしまうことが、従来から問題となっていた。本発明の構成では、表面エネルギーの低いOPP フィルム、OPS フィルムや表面エネルギーの比較的大きいPET までを含む、表面エネルギーが $35 \sim 60 \text{ mJ/m}^2$ のような広範囲の記録材料に良好な高精細な画像を形成できるが、更に好ましくは、 $40 \sim 60 \text{ mJ/m}^2$ の範囲の記録材料である。

【0073】

次いで、本発明の画像形成方法で用いることのできる記録装置について説明する。

【0074】

以下、本発明で用いることのできる記録装置の一例について、図面を適宜参照しながら説明する。尚、図面の記録装置はあくまでも本発明に係る記録装置の一態様であり、本発明の記録装置はこの図面に限定されない。

【0075】

図1は、本発明で用いることのできる記録装置の要部の構成を示す正面図である。記録装置1は、ヘッドキャリッジ2、記録ヘッド3、照射手段4、プラテン

部 5 等を備えて構成される。この記録装置 1 は、記録材料 P の下にプラテン部 5 が設置されている。プラテン部 5 は、紫外線を吸収する機能を有しており、記録材料 P を通過してきた余分な紫外線を吸収する。その結果、高精細な画像を非常に安定に再現できる。

【0076】

記録材料 P は、ガイド部材 6 に案内され、搬送手段（図示せず）の作動により、図 1 における手前から奥の方向に移動する。ヘッド走査手段（図示せず）は、ヘッドキャリッジ 2 を図 1 における Y 方向に往復移動させることにより、ヘッドキャリッジ 2 に保持された記録ヘッド 3 の走査を行なう。

【0077】

ヘッドキャリッジ 2 は記録材料 P の上側に設置され、記録材料 P 上の画像印刷に用いる色の数に応じて後述する記録ヘッド 3 を複数個、吐出口を下側に配置して収納する。ヘッドキャリッジ 2 は、図 1 における Y 方向に往復自在な形態で記録装置 1 本体に対して設置されており、ヘッド走査手段の駆動により、図 1 における Y 方向に往復移動する。

【0078】

尚、図 1 ではヘッドキャリッジ 2 がホワイト（W）、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）の記録ヘッド 3 を収納するものとして描図を行なっているが、実施の際にはヘッドキャリッジ 2 に収納される記録ヘッド 3 の色数は適宜決められるものである。

【0079】

記録ヘッド 3 は、インク供給手段（図示せず）により供給された活性光線硬化型インク（例えば、UV（紫外線）硬化インク）を、内部に複数個備えられた吐出手段（図示せず）の作動により、吐出口から記録材料 P に向けて吐出する。記録ヘッド 3 により吐出される UV 硬化インクは色材、重合性モノマー、開始剤等を含んで組成されており、紫外線の照射を受けることで開始剤が触媒として作用することに伴うモノマーの架橋、重合反応によって硬化する性質を有する。

【0080】

記録ヘッド 3 は記録材料 P の一端からヘッド走査手段の駆動により、図 1 にお

ける Y 方向に記録材料 P の他端まで移動するという走査の間に、記録材料 P における一定の領域（着弾可能領域）に対して UV 硬化インクをインク滴として吐出し、該着弾可能領域にインク滴を着弾させる。

【0081】

上記走査を適宜回数行ない、1 領域の着弾可能領域に向けて UV 硬化インクの吐出を行なった後、搬送手段で記録材料 P を図 1 における手前から奥方向に適宜移動させ、再びヘッド走査手段による走査を行ないながら、記録ヘッド 3 により上記着弾可能領域に対し、図 1 における奥方向に隣接した次の着弾可能領域に対して UV 硬化インクの吐出を行なう。

【0082】

上述の操作を繰り返し、ヘッド走査手段及び搬送手段と連動して記録ヘッド 3 から UV 硬化インクを吐出することにより、記録材料 P 上に UV 硬化インク滴の集合体からなる画像が形成される。

【0083】

照射手段 4 は特定の波長領域の紫外線を安定した露光エネルギーで発光する紫外線ランプ及び特定の波長の紫外線を透過するフィルターを備えて構成される。ブラックライト等を照射手段 4 の放射線源に用いることで、UV 硬化インクを硬化するための照射手段 4 を安価に作製することができる。

【0084】

照射手段 4 は、記録ヘッド 3 がヘッド走査手段の駆動による 1 回の走査によって UV 硬化インクを吐出する着弾可能領域のうち、記録装置（活性光線硬化型インクジェットプリンタ）1 で設定できる最大のものとほぼ同じ形状か、着弾可能領域よりも大きな形状を有する。

【0085】

照射手段 4 はヘッドキャリッジ 2 の両脇に、記録材料 P に対してほぼ平行に、固定して設置される。

【0086】

前述したようにインク吐出部の照度を調整する手段としては、記録ヘッド 3 全体を遮光することはもちろんであるが、加えて照射手段 4 と記録材料 P の距離 h

1より、記録ヘッド3のインク吐出部31と記録材料Pとの距離 h_2 を大きくしたり($h_1 < h_2$)、記録ヘッド3と照射手段4との距離 d を離したり(d を大きく)することが有効である。又、記録ヘッド3と照射手段4の間を蛇腹構造7にすると更に好ましい。

【0087】

ここで、照射手段4で照射される紫外線の波長は、照射手段4に備えられた紫外線ランプ又はフィルターを交換することで適宜変更することができる。

【0088】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0089】

実施例1

《インク組成物の調製》

表1に記載の構成を有するインク組成物1～6を各々調製した。なお、表1に記載の各数値は、インク組成物中の質量%を表す。

【0090】

【表 1】

| インク組成物 番号 | インクの種類 | K | C | M | Y | W |
|--------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 色材の種類 | 色材 1 | 色材 2 | 色材 3 | 色材 4 | 色材 5 |
| 1 (比較例) | 色材添加量 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| | 重合性化合物: A3-1 | 31.5 | 31.5 | 31.5 | 31.5 | 31.5 |
| | 光重合開始剤: TX-1 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | トリエタノールアミン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 水 | 48.0 | 48.0 | 48.0 | 48.0 | 48.0 |
| 2 (本発明) | 色材添加量 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| | 重合性化合物: A3-1 | 31.49 | 31.49 | 31.49 | 31.49 | 31.49 |
| | 光重合開始剤: TX-1 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | トリエタノールアミン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 水 | 48.0 | 48.0 | 48.0 | 48.0 | 48.0 |
| 3 (本発明) | 界面活性剤 1 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| | 色材添加量 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| | 重合性化合物: A3-1 | 31.49 | 31.49 | 31.49 | 31.49 | 31.49 |
| | 光重合開始剤: TX-1 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | トリエタノールアミン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 4 (本発明) | 水 | 48.0 | 48.0 | 48.0 | 48.0 | 48.0 |
| | 界面活性剤 2 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| | 色材添加量 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| | 重合性化合物: A3-1 | 31.49 | 31.49 | 31.49 | 31.49 | 31.49 |
| | 光重合開始剤: TX-1 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 5 (本発明) | トリエタノールアミン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 水 | 48.0 | 48.0 | 48.0 | 48.0 | 48.0 |
| | 界面活性剤 3 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| | 色材添加量 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| | 重合性化合物: A3-1 | 31.49 | 31.49 | 31.49 | 31.49 | 31.49 |
| 6 (本発明) | 光重合開始剤: TX-1 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | トリエタノールアミン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 水 | 48.0 | 48.0 | 48.0 | 48.0 | 48.0 |
| | 界面活性剤 4 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| | 色材添加量 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| 6 (本発明) | 重合性化合物: A3-1 | 31.4 | 31.4 | 31.4 | 31.4 | 31.4 |
| | 光重合開始剤: TX-1 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | トリエタノールアミン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 水 | 48.0 | 48.0 | 48.0 | 48.0 | 48.0 |
| | 界面活性剤 4 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |

【0091】

表 1 に記載の各添加剤の詳細を、以下に示す。

K: ブラックインク

C: シアンインク

M: マゼンタインク

Y: イエローインク

W: ホワイトインク

色材 1: C. I. pigment Black-7

色材 2: C. I. pigment Blue-15:3

色材 3: C. I. pigment Red-57:1

色材 4: C. I. pigment Yellow-13

色材 5: 酸化チタン (アナターゼ型 平均粒径 0.20 μm)

界面活性剤 1: ノニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル

界面活性剤 2: ノニオン性界面活性剤、サーフロン S-141、セイミケミカル社製

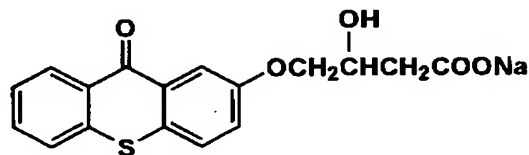
界面活性剤 3: フッ素系ノニオン性界面活性剤、メガファックス F-470、大日本インク化学工業社製

界面活性剤 4: フッ素系ノニオン性界面活性剤、メガファックス F-178 K、大日本インク化学工業社製

【0092】

【化13】

TX-1



【0093】

《インクジェット画像の形成》

記録ヘッド部は、熱エネルギーを利用してインク吐出口からインクを吐出するもので、熱エネルギーを発生させる手段として電気熱変換体を有するインクジェットノズルを備えた図1に記載のようなインクジェット記録装置に、上記調製した各インク組成物を装填し、表2に記載の幅600mm、長さ1000mの長尺

の各記録材料へ、下記の各画像記録を連続して行った。インク供給系は、インクタンク、供給パイプ、ヘッド直前の前室インクタンク、フィルター付き配管、ピエゾヘッドからなる、ピエゾヘッドは、2 p l ~ 1 5 p l のマルチサイズドットを 7 2 0 d p i × 7 2 0 d p i (d p i とは、2 . 5 4 c m 当たりのドット数を表す。) の解像度で吐出できるよう駆動して、各インクを連続吐出した。インク液滴が着弾した 0 . 1 秒後に、表 2 に記載の照射条件で硬化処理を行った。尚、評価は温度 2 3 ℃、4 0 % R H に調整された部屋で行った。

【 0 0 9 4 】

【表 2】

| 試料 番号 | インク 組成物 番号 | 記録材料 | 活性光線照射条件 | | | | | 備考 |
|----------|------------------|------|----------|--------------|------|-------------------------------|----------------------------------|-----|
| | | | 照射光源 | 印字後の 照射時間 | 照射方法 | 最高照度 (mW/cm ²) | 照射エネルギー (mJ/cm ²) | |
| 1 | 1 | OPP | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 比較例 |
| 2 | 1 | PET | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 比較例 |
| 3 | 1 | 上質紙 | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 比較例 |
| 4 | 2 | OPP | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |
| 5 | 2 | PET | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |
| 6 | 2 | 上質紙 | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |
| 7 | 3 | OPP | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |
| 8 | 3 | PET | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |
| 9 | 3 | 上質紙 | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |
| 10 | 4 | OPP | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |
| 11 | 4 | PET | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |
| 12 | 4 | 上質紙 | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |
| 13 | 5 | OPP | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |
| 14 | 5 | PET | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |
| 15 | 5 | 上質紙 | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |
| 16 | 6 | OPP | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |
| 17 | 6 | PET | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |
| 18 | 6 | 上質紙 | A | 0.1秒後 | A | 8.0 | 20.0 | 本発明 |

【0095】

ここで、表2に記載の各記録材料の略称の詳細は、以下の通りである。

OPP: oriented polypropylene

PET: polyethylene terephthalate

また、表2に記載の照射光源の詳細は、以下の通りである。

【0096】

照射光源A: 蛍光灯 (ニッポ電機社製特注品、電源消費電力1kw・hr未満)

ピーク波長 3 1 0 n m)

照射方法 A：記録ヘッド両端より線光源として照射した。

【 0 0 9 7 】

《インクジェット記録画像の評価》

上記画像形成方法で記録した各画像について、下記の各評価を行った。なお、各評価は、連続吐出して画像記録した 1 m 後の試料、1 0 m 後の試料及び 1 0 0 m 後の試料について行った。

【 0 0 9 8 】

(文字品質の評価)

Y M C K 各色目標濃度で 6 ポイント M S 明朝体文字を印字し、文字のガサツキをルーペで拡大して目視観察し、下記の基準に則り文字品質の評価を行った。

【 0 0 9 9 】

◎：ガサツキなし

○：僅かにガサツキが見える

△：ガサツキが見えるが、文字として判別でき、ギリギリ使えるレベル

×：ガサツキがひどく、文字がかすれていて使えないレベル

(色混じり（滲み）耐性の評価)

隣り合う各色 d o t をルーペで拡大し、滲み具合を目視観察し、下記の基準に則り色混じり耐性の評価を行った。

【 0 1 0 0 】

◎：隣り合う d o t 形状が真円を保ち、滲みがない

○：隣り合う d o t 形状はほぼ真円を保ち、ほとんど滲みがない

△：隣り合う d o t が少し滲んでいて d o t 形状が少しくずれているが、ギリギリ使えるレベル

×：隣り合う d o t が滲んで混じりあっており、使えないレベル

(画像平滑性の評価)

1 m、1 0 m 及び 1 0 0 m 印刷した後の各画像について、画像表面を目視観察し、下記の基準に則り画像平滑性の評価を行った。

【 0 1 0 1 】

◎：画像の盛り上がりがなく、平滑性が極めて良好である

○：一部の画像で盛り上がりが認められるが、実用上ほとんど問題がない

△：画像の盛り上がりが認められるが、実用上限界の品質である

×：強い画像の盛り上がりが認められ、画質が劣化し、実用上問題となる品質である

以上により得られた各評価結果を、表 3 に示す。

【 0 1 0 2 】

【表3】

| 試料 番号 | 印字後1mの試料 | | | | 印字後10mの試料 | | | | 印字後100mの試料 | | | | 備考 |
|----------|----------|--------|-------|------|-----------|-------|------|--------|------------|------|--------|-------|-----|
| | 文字品質 | 色混じり耐性 | 画像平滑性 | 文字品質 | 色混じり耐性 | 画像平滑性 | 文字品質 | 色混じり耐性 | 画像平滑性 | 文字品質 | 色混じり耐性 | 画像平滑性 | |
| 1 | △ | △ | × | × | △ | × | × | △ | × | × | × | × | 比較例 |
| 2 | △ | △ | × | △ | △ | × | △ | △ | × | × | × | × | 比較例 |
| 3 | × | × | ○ | × | × | ○ | × | × | ○ | × | × | ○ | 比較例 |
| 4 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | △ | △ | △ | 本発明 |
| 5 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | △ | △ | △ | 本発明 |
| 6 | △ | △ | ○ | △ | △ | ○ | △ | △ | ○ | △ | △ | △ | 本発明 |
| 7 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ○ | 本発明 |
| 8 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ○ | 本発明 |
| 9 | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ○ | △ | △ | ○ | △ | △ | ○ | 本発明 |
| 10 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 11 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 12 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 13 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 14 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 15 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 16 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 17 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 18 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 本発明 |

【0103】

表3より明らかなように、本発明のインク組成物を用いた画像記録方法は、連続印字を行っても、文字品質、色混じり耐性、画像平滑性に優れた高精細な画像を記録することができることが分かる。

【0104】

実施例 2

《インク組成物の調製》

表 4 に記載のインク組成物 7～10 を各々調製した。なお、表 4 に記載の各数値は、インク組成物中の質量％を表す。

【0105】

【表 4】

| インク組成物 番号 | インクの種類 | K | C | M | Y | W |
|--------------|-------------|------|------|------|------|------|
| | 色材の種類 | 色材 1 | 色材 2 | 色材 3 | 色材 4 | 色材 5 |
| 7 (比較例) | 色材添加量 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| | 重合性化合物：A3-2 | 43.9 | 43.9 | 43.9 | 43.9 | 43.9 |
| | 光重合開始剤：TX-2 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | トリエタノールアミン | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | 水 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| 8 (本発明) | 色材添加量 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| | 重合性化合物：A3-2 | 43.8 | 43.8 | 43.8 | 43.8 | 43.8 |
| | 光重合開始剤：TX-2 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | トリエタノールアミン | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | 水 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| | 界面活性剤 3 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 9 (本発明) | 色材添加量 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| | 重合性化合物：A3-2 | 43.8 | 43.8 | 43.8 | 43.8 | 43.8 |
| | 光重合開始剤：TX-2 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | トリエタノールアミン | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | 水 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| | 界面活性剤 4 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 10 (本発明) | 色材添加量 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| | 重合性化合物：A3-2 | 42.9 | 42.9 | 42.9 | 42.9 | 42.9 |
| | 光重合開始剤：TX-2 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | トリエタノールアミン | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | 水 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| | 界面活性剤 4 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |

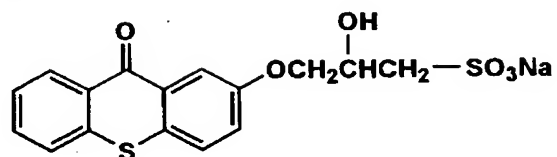
【0106】

上記インク組成物 7～10 の調製に用いた添加剤の略称は、実施例 1 に記載しの化合物の詳細と同じである。

【0107】

【化 14】

TX-2



【0108】

《インクジェット画像の形成》

実施例 1 に記載のインクジェット記録装置を用いて、表 5 に記載の条件で画像を形成した。

【0109】

なお、表 5 に記載の照射光源 B は、冷陰極管（ハイベック社製特注品、電源消費電力 1 k w ・ h r 未満 308 nm）であり、照射方法 B は記録ヘッド両端より線光源 10 本ずつ照射した。

【0110】

【表 5】

| 試料番号 | インク組成物番号 | 記録材料 | 活性光線照射条件 | | | | | 備考 |
|------|----------|------|----------|----------|------|-------------------------------|----------------------------------|-----|
| | | | 照射光源 | 印字後の照射時間 | 照射方法 | 最高照度 (mW/cm ²) | 照射エネルギー (mJ/cm ²) | |
| 19 | 7 | OPP | B | 0.1秒後 | B | 12.0 | 11.0 | 比較例 |
| 20 | 7 | PET | B | 0.1秒後 | B | 12.0 | 11.0 | 比較例 |
| 21 | 7 | 上質紙 | B | 0.1秒後 | B | 12.0 | 11.0 | 比較例 |
| 22 | 8 | OPP | B | 0.1秒後 | B | 12.0 | 11.0 | 本発明 |
| 23 | 8 | PET | B | 0.1秒後 | B | 12.0 | 11.0 | 本発明 |
| 24 | 8 | 上質紙 | B | 0.1秒後 | B | 12.0 | 11.0 | 本発明 |
| 25 | 9 | OPP | B | 0.1秒後 | B | 12.0 | 11.0 | 本発明 |
| 26 | 9 | PET | B | 0.1秒後 | B | 12.0 | 11.0 | 本発明 |
| 27 | 9 | 上質紙 | B | 0.1秒後 | B | 12.0 | 11.0 | 本発明 |
| 28 | 10 | OPP | B | 0.1秒後 | B | 12.0 | 11.0 | 本発明 |
| 29 | 10 | PET | B | 0.1秒後 | B | 12.0 | 11.0 | 本発明 |
| 30 | 10 | 上質紙 | B | 0.1秒後 | B | 12.0 | 11.0 | 本発明 |

【0111】

《インクジェット記録画像の評価》

上記画像形成方法で記録した各画像について、実施例 1 に記載の方法と同様にして、連続吐出して画像記録した 1 m 後の試料、10 m 後の試料及び 100 m 後

の試料について、文字品質、色混じり（滲み）耐性及び画像平滑性について評価を行い、得られた結果を表6に示す。

【0112】

【表6】

| 試料 番号 | 印字後1mの試料 | | | | 印字後10mの試料 | | | | 印字後100mの試料 | | | | 備考 |
|----------|----------|--------|-------|------|-----------|-------|------|--------|------------|------|--------|-------|-----|
| | 文字品質 | 色混じり耐性 | 画像平滑性 | 文字品質 | 色混じり耐性 | 画像平滑性 | 文字品質 | 色混じり耐性 | 画像平滑性 | 文字品質 | 色混じり耐性 | 画像平滑性 | |
| 19 | △ | △ | × | × | △ | × | × | △ | × | × | × | × | 比較例 |
| 20 | △ | △ | × | × | △ | × | × | △ | × | × | × | × | 比較例 |
| 21 | △ | △ | ○ | × | △ | ○ | × | △ | ○ | × | × | ○ | 比較例 |
| 22 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 23 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 24 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 25 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 26 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 27 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 28 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 29 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 本発明 |

【0113】

表6より明らかなように、本発明のインク組成物を用いた画像記録方法は、連続印字を行っても、文字品質、色混じり耐性、画像平滑性に優れた高精細な画像を記録することができることが分かる。

【0114】**【発明の効果】**

本発明により、文字品質、色混じり耐性、画像平滑性に優れた高精細の画像を形成することができ、かつ連続印字性に優れた活性光線硬化型水性インクとそれを用いた画像形成方法及び印刷物を提供することができた。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

本発明に用いられる記録装置の要部構成の一例を示す正面図である。

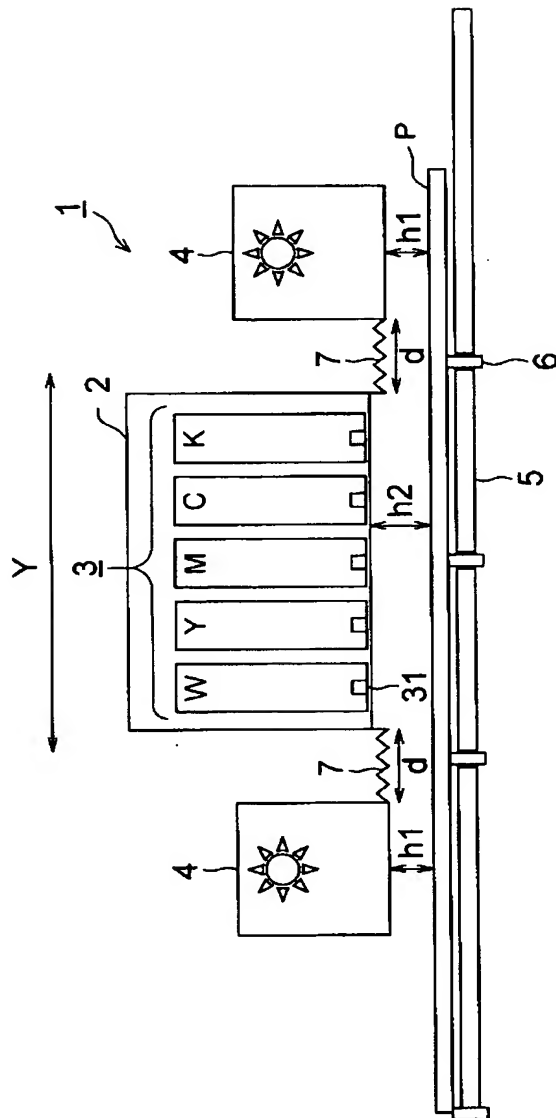
【符号の説明】

- 1 記録装置
- 2 ヘッドキャリッジ
- 3 記録ヘッド
- 4 照射手段
- 5 プラテン部
- 6 ガイド部材
- 7 蛇腹構造
- P 記録材料

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、文字品質、色混じり耐性、画像平滑性に優れた高精細の画像を形成することができ、かつ連続印字性に優れた活性光線硬化型水性インクとそれを用いた画像形成方法及び印刷物を提供することにある。

【解決手段】 選択的にインク滴の吐出制御可能なノズルを有する記録ヘッドで記録材料上に吐出した後、活性光線を照射して硬化する活性光線硬化型水性インクにおいて、水、活性光線によりラジカル重合する重合性化合物及び活性光線によりラジカルを生成する水性光重合開始剤を含む水性光硬化型樹脂組成物と、ノニオン性界面活性剤とを含有することを特徴とする活性光線硬化型水性インク。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 3 - 0 3 3 0 3 2 |
| 受付番号 | 5 0 3 0 0 2 1 3 7 1 1 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第二担当上席 0 0 9 1 |
| 作成日 | 平成 1 5 年 2 月 1 3 日 |

< 認定情報・付加情報 >

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成15年 2月12日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 3 3 0 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社